

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-267601  
 (43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int. Cl. C01B 3/08

(21)Application number : 07-040103 (71)Applicant : DAIMLER BENZ AEROSPACE AG  
 (22)Date of filing : 28.02.1995 (72)Inventor : GOMES JOSE

## (30)Priority

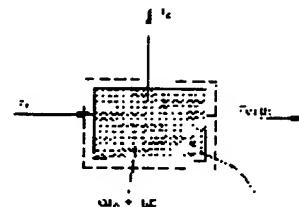
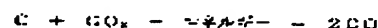
Priority number : 94 4410915 Priority date : 29.03.1994 Priority country : DE

## (54) PRODUCTION OF HYDROGEN AND APPARATUS THEREFOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To realize a thermodynamical production of hydrogen from water at a low cost and without any ecological interference by carrying out an endothermic reaction to generate a reducing agent while supplying solar energy.

CONSTITUTION: In a reactor 1 which contains carbonic acid aq. soln., iron in the form of scrap iron or powdered iron, granular iron, is supplied to induce a reaction expressed by equation I. The acid causes corrosion of iron, iron is oxidized under hydrolysis, the resulting gaseous hydrogen is stored in a storage tank or in a metal hydride storage tank, or is transferred to be utilized as an energy source. The resulting iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is again reduced with carbon monoxide in accordance with equation II using thermal energy and supplied renewedly to the reaction process. Carbon monoxide is obtained in a receiver in connection with solar energy from carbon dioxide and carbon by an endothermic reaction of equation III. The carbon in equation III is in the form of a carbonized organic material such as coal, brown coal, coke or charcoal or a reformed natural gas.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-267601

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 1 B 3/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-40103

(22) 出願日 平成7年(1995)2月28日

(31) 優先権主張番号 P 44 10 915.6

(32) 優先日 1994年3月29日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595029635

ダイムラー・ベンツ エアロスペース ア  
クチエンゲゼルシャフト

ドイツ デー・80995 ミュンヘン ダッ  
ハウアーシュトラッセ 665

(72) 発明者 ホセ ゴメス

ドイツ デー・20249 ハンブルク エッ  
ペンドルファー パウム 24

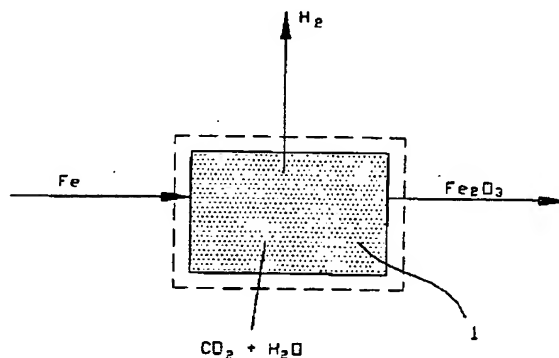
(74) 代理人 弁理士 伊藤 武久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水素発生法とその実施のための装置

(57) 【要約】

【目的】 水素の産出のための熱化学的方法を、出来るだけコスト的に安く生態学的に差し障りなく現実化するように形成する。

【構成】 水が金属によって還元され、生じた酸化金属が次いで吸熱化学反応で発生した還元剤によって還元され、新たに反応プロセスに入れられるようになった熱化学的に水から水素を産出する方法において、還元剤の発生のための吸熱反応が、太陽エネルギーを供給しながら行われる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水が金属によって還元され、生じた酸化金属が次いで吸熱化学反応で発生した還元剤によって還元され、新たに反応プロセスに入れられるようになった熱化学的に水から水素を産出する方法において、還元剤の発生のための吸熱反応が、太陽エネルギーを供給しながら行われることを特徴とする方法。

【請求項2】 金属が鉄(Fe)からなることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 鉄が、炭酸水溶液( $H_2CO_3$ )によって、及び遊離酸素( $O_2$ )を排除しながら、酸化鉄(III)( $Fe_2O_3$ )に酸化され、この溶液中の水が水素( $H_2$ )に還元されることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】 酸化鉄( $Fe_2O_3$ )が一酸化炭素(CO)によって再び鉄に還元されることを特徴とする請求項2又は3に記載の方法。

【請求項5】 一酸化炭素(CO)が、二酸化炭素( $CO_2$ )と石炭(C)から熱エネルギーの供給下に発生することを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項6】 酸化鉄(III)( $Fe_2O_3$ )が先ず熱エネルギーの供給下に酸化鉄(II,III)( $Fe_3O_4$ )に還元されることを特徴とする請求項2～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 酸化鉄(III)の還元のための熱エネルギーが太陽エネルギーの形態において供給されることを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】 生じる水素が分子篩によって反応室(1)から除去されることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】 一酸化炭素(CO)が分子篩を介して反応室(2, 12)から除去されることを特徴とする請求項5～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】 生じる酸化金属のための還元剤の吸熱化学反応のための反応容器(2, 12)が太陽エネルギーに当たるようになっていて、これを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の方法を実施するための装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱化学的に水から水素を産出するための方法に関し、この方法において水は金属によって還元され、生じた酸化金属は次いで吸熱化学反応で発生した還元剤によって還元され新たに反応プロセスに入れられる。更に本発明はこの方法の実施のための装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】金属によってガス乃至液相での水を還元することは文献から既に公知である。対応する方法は、他にも色々あるが、特

にドイツ特許公報第73978号(DE-PS73 978)、同第279726号(DE-PS 279 726)、同第303281号(DE-PS 303 281)及び同第847139号(DE-PS 847 139)並びにドイツ特許公告公報第1542648号(DE-AS 15 42 648)に記載されている。この反応で形成される金属化合物はこれら公知の方法の場合、再び金属に還元され、次いで反応プロセスに戻される。酸化金属に対する還元剤はこれら方法の幾つかに従って、吸熱化学反応で発生し、その際、還元剤として通例は水素ガスの形態をした合成ガス、さもなくば発生炉ガスが使用される。還元はこれら公知の方法の場合、還元剤の発生のために使用される石炭の一部が空気中の酸素の補給下に燃焼されるように、エネルギーを補給しながら行われる。

【0003】本発明の課題は、水素の産出のための冒頭に記載の様式の熱化学的方法を、出来るだけコスト的に安く同時に生態学的に差し障りなく現実化するように形成することにある。更に本発明の課題は、そのような方法の実施のための装置を備えることにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は第1の課題を請求項1の特徴部分を備えた方法によって解決する。本発明に従う方法の実効性を高めた有利な態様は、請求項2～9に挙げられる。別の課題の解決は、請求項10に特徴部分を挙げられた装置によってなされる。

【0005】本発明に従う方法は、水と照射した太陽エネルギーを専ら消費しながら熱化学的に水素を作ることが可能とする。使用された反応物はすべて無害で、他の製造方法に比べて最も費用のかからないものである。

【0006】確かに文献からは既に太陽エネルギーを用いて水素を発生するための一連の方法が公知である。そしてこれらの方法の現在最も経済的なものとして、一般的に天然ガス改質による水素産出が考えられている。有利なものとして、水素が水から十分に得られる電気分解も考慮される。更に、例えば、文献箇所M.M.EisenstadtとK.E.Cox著「Hydrogen Production from Solar Energy」Solar Energy第17巻59～65頁(Pergamon Press 1975)や「Solare Wasserstoffenergiewirtschaft」Forschung und Technologieへの鑑定及び学術寄稿(Bonn, April 1988)に記載されるような熱化学的サイクルが公知である。これらの方法の場合、むしろ化学的に攻撃的な媒体が用いられなければならない。それによって比較的費用がかかり、大規模工業の適用にあまり適しているようには思われない。

【0007】結局のところ、ヨーロッパ特許公報第485992号(EP 0 485 992 A1)から、炭化水素乃至生物量の改質の場合、太陽エネルギーが分解に要するエネルギーとして用いられることが公知である。しかしながら、この公知の方法で生じる生成物は、引き続いて費用のかけて洗浄しなければならないガス混合物である。これに対して、本発明に従い備えられた炭化水素の改質と

引き続いての酸化金属の還元及び水乃至水蒸気での金属の再酸化は、純粋な水素の熱化学的な生産を、経済的で生態学的に容認できる条件に可能とする。

【0008】本発明に従う方法の好適な実施態様において予定される石炭の使用によって、更にエネルギーを消費しながらの産出がなお著しく増える。確かにこの場合、水の他に石炭も消費するが、この方法の場合に、エネルギー創出のみならず石炭の水素へのエネルギー変化も、合理的見地から最も魅力的に具体化する。加えて、本発明に従う方法のこの実施態様の場合、市場の状況にそれぞれ応じてエネルギー収支での太陽エネルギーの割り当てが変わり得、即ち、格安な石炭が供される限り、エネルギー創出でのその割り当てを、太陽エネルギーのそれに対して高くすることができるので、市場の要求に非常に柔軟に対応することができる。逆に石炭価格が高い場合、太陽エネルギーの割り当てを大きくすることができる。その限りでは本発明の方法によって水素管理におけるいわばスライド式移行が、市場経済的要件を無視することなく、可能である。太陽エネルギーを用いて水素を製造するための電解方法に対して、本発明に従う方法

【0009】

【実施例】以下に本発明を図面に示された実施例をもとに詳細に説明する。

【0010】ここに記載された方法の基盤は、適切な金属、ここに記載された方法の場合には鉄で、一般化した次の化学反応式に従う酸化による水の還元にある。

【0011】

【数1】

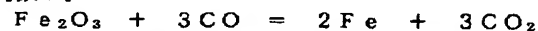


【0012】この反応は、二酸化炭素水溶液たる炭酸水溶液を含有した反応容器1内で起こる。この容器は図1に概略されるように、くず鉄又は粉末鉄乃至粒状鉄の形態をとる鉄を供給される。酸は鉄に腐食作用を及ぼし、この結果で鉄は最終的に水の加水分解下に酸化される。その際に生じた水素ガスは、対応する貯蔵タンクか金属水素化物貯蔵庫に貯蔵されるか搬送され、エネルギー源として供される。

【0013】発生した酸化鉄は次いで原則的に図2に示されるような装置内で、熱エネルギーを使用して再び還元され、反応プロセスに新たに供給される。この還元は一酸化炭素を用いて次式に従い起こる。

【0014】

【数2】

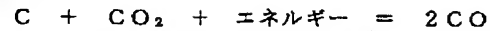


【0015】一酸化炭素はその際、図2に概略されるように、適切な容器2、所謂受容器内で、太陽エネルギーと結びつけながら次式の吸熱反応において二酸化炭素と

水素から得られる。

【0016】

【数3】



【0017】炭素はその際、石炭、褐炭、コークスあるいは例えば木炭のような炭化した有機材料の形態をとる。当該材料は前述の天然ガス改質によって得ることも可能である。

【0018】このプロセスに必要な太陽エネルギーは適切なやり方で太陽エネルギー装置3、即ち所謂ソーラー塔装置かソーラー皿装置において捕捉される。

【0019】ソーラー塔装置の場合、反射鏡域によって反射鏡面に当たる太陽光は、受け皿(Receiver)を備えた塔(Tower)の方向において先端に反射し、そこで集まる。集まった太陽光は受け皿で熱に変わる。この熱はプロセス熱として用いられ、受け皿が反応容器として成り、化学反応がその内部で進行する。別の可能性としては、熱交換器によって受け皿から熱を放出することである。この場合、反応容器は地表にあり、受け皿から放出されるプロセス熱としての熱を供給される。一酸化炭素合成の使用の際、 $\text{CO}_2$ は熱交換器のための作用ガスと考えられる。

【0020】ソーラー皿装置の場合、受け皿上のそれぞれの輻射を焦点に集める個々のパラボラ反射鏡が問題である。このような装置は、上記ソーラー塔装置と同じ原理に従い機能する。ソーラー皿装置の場合、水素発生のための技術的実現の3つの可能性が任意に供される。

【0021】a) 各受け皿が反応容器としてなり、その中で必要な反応が進行する。

【0022】b) 装置のそれぞれの多数のパラボラ反射鏡が、中央反応容器を備える一つのグループにまとまる。受け皿において、反応容器にプロセス熱を供給する作用ガスが単に温められる。

【0023】c) 装置の全てのパラボラ反射鏡が中央反応容器を備える。プロセス熱の供給がb)のように行われる。

【0024】それぞれの場合において、水素発生のための既述の方法の実現のために、原則的に、ほんの少しだけ変更されなければならないが従来通りの構成のソーラー装置が用いられる。電解の場合に必要なような電気発生のための設備は全く考慮されない。

【0025】容器2で発生した一酸化炭素ガスはライン4を介して、還元されるべき酸化鉄(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が存する第2の容器5に導かれる。ここで生じた鉄は引き続いて容器1で新たに、水素発生のための第1反応のための出発物質として利用される。このようにして、實際上反応物としての鉄に損失は生じない。

【0026】鉄の還元の場合、加熱された二酸化炭素が発生する。作用ガスとして、即ち、鉄の吸熱還元反応を維持するために用いられるエネルギーキャリアとして

か、ポンプ7によって復帰ライン6を介してエネルギーキャリアにして反応物として、再び容器2へ戻される。そこで、装入された炭素との新たな反応によって、一酸化炭素の発生に用いられる。その際、容器2における反応物から一酸化炭素を分離することが、分子篩を介して選択的に行われる。これによって、一酸化炭素合成を低い温度でも可能にする化学的平衡の移動が達成される。\*

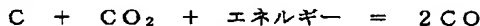


【0029】これによって、酸化鉄(II,III)  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  が生じる。これに必要なエネルギーはまた、図に概略されるように、太陽エネルギー装置によって供給される。このエネルギーは、図3に示された実施例の場合、反応容器12に一体化された熱交換器18及び分かれたライン19を介して、第2の容器15に一体化された熱交換器20に移送される。作動媒体として、ここに記載された実施例の場合、生じた熱放出に従いポンプ22によって復帰ライン21を介して熱源、即ち、第1容器12へ送り戻されるヘリウムが用いられる。

【0030】この第1容器12で進行する反応はまた、図2に従い記載された装置の場合のように、次式に従う一酸化炭素合成にある。

【0031】

【数5】

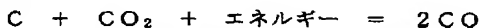


【0032】発生した一酸化炭素ガスはライン14を介して第2容器15に達し、当該容器内では酸化鉄(III)が2段階反応において鉄に還元される。

【0033】反応生成物として生じ加熱された二酸化炭素ガスは、ポンプ17によってライン16を介して容器12へ送り戻され、そこで先ず反応室の加熱のための作用ガスとして用いられる。このようにして、一酸化炭素合成の前に揮発性成分が装入された石炭から除かれ、これによってその純度が高くなる。同時にこの予熱で反応容器12内の温度は次の反応の化学平衡ができるだけずっと一酸化炭素の側にあるように高くなる。

【0034】

【数6】



【0035】炭酸溶液での代わりに、水素合成は鉄・水蒸気プロセスの場合にも行われ、その際、水素の他に酸化鉄(II,III)が次式のように生じ、

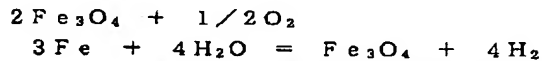
【0036】

【数7】

\*【0027】図3にスケッチされた装置の場合、水素発生の際に生じる酸化鉄(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は先ず真空中で約1000℃に加熱されるか、大気圧下で約1200℃に加熱されることによって、次式に従い酸素を放出する。

【0028】

【数4】



10 【0037】その際、当該酸化鉄がこの場合も次いでまた一酸化炭素を用いて鉄に還元される。生じた水素はすべての場合に具合よく分子篩によって反応空間から除かれ、水素収量が低温の場合に化学平衡の移動によって高くなる。

【0038】当然ながら、本発明の範囲内で、鉄の代わりにアルミニウムやマグネシウムのような他の適当な材料を反応物として用いることも可能である。同様に、発明の範囲内で、太陽エネルギーをすべて又は一部、他のプロセスから、例えば核エネルギーからのエネルギー産出の場合に由来するプロセス熱で代用することも可能である。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、還元剤の発生のための吸熱反応が、太陽エネルギーを供給しながら行われるので、出来るだけコスト的に安く同時に生態学的に差し障りなく、水素発生の様式の熱化学的方法が実現する。また本発明に係る装置によって、当該方法を適切に実施することができることとなる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】太陽エネルギーを用いて水素を発生するための装置の概略図である。

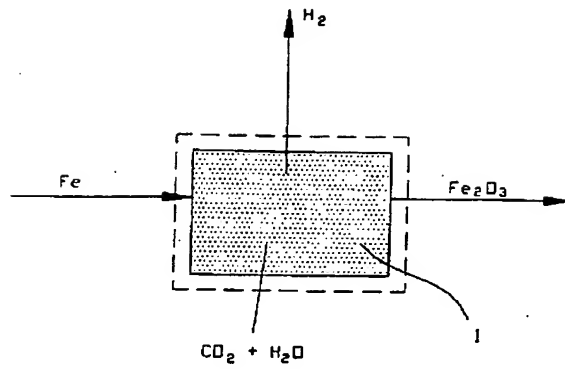
【図2】用いられた還元剤の回収のための第1装置の概略図である。

【図3】図2に示された装置に対する代替装置の概略図である。

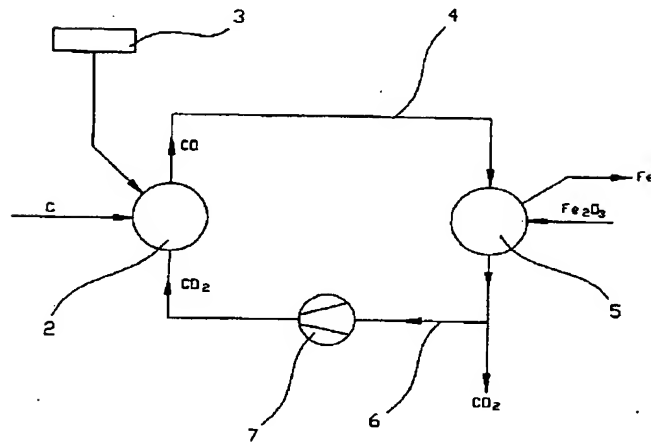
【符号の説明】

- 1 プロセス容器
- 2 容器
- 3 太陽エネルギー装置
- 4 ライン
- 5 第2容器
- 6 戻りライン
- 7 ポンプ

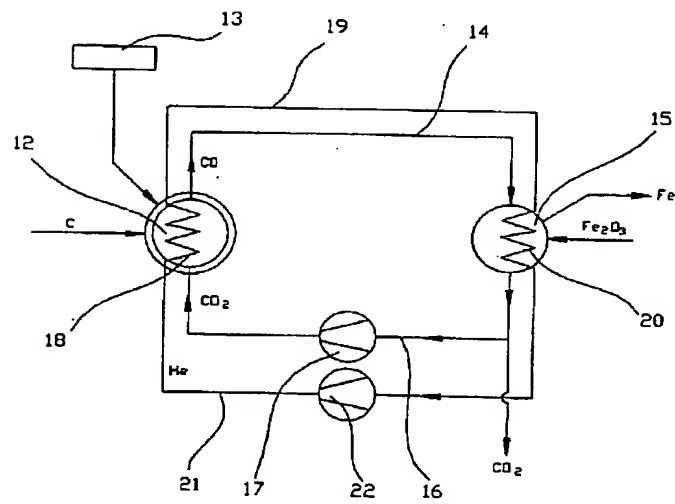
【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**